PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :

C07C 253/10, 255/07

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

18. Februar 1999 (18.02.99)

WO 99/07671

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/04851

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. August 1998 (04.08.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 33 682.5

4. August 1997 (04.08.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Jakob [DE/DE]; Blumenstrasse 19, D-85414 Kirchdorf (DE). SIEGEL, Wolfgang [DE/DE]; Goethestrasse 34b, D-67117 Limburgerhof (DE).
- (74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH UND PARTNER; Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

LU, MC, NL, PT, SE).

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- METHOD FOR PRODUCING MIXTURES OF MONOOLEFINIC C5-MONONITRILES BY CATALYTIC HYDROCYA-NATION IN THE PRESENCE OF A CATALYST CONTAINING AT LEAST ONE METALLOCENE PHOSPHOR (III)-NICKEL-(0) COMPLEX
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GEMISCHEN MONOOLEFINISCHER C5-MONONITRILE DURCH KATALYTISCHE HYDROCYANIERUNG IN GEBENWART EINES KATALYSATORS, UMFASSEND WENIG-STENS EINEN METALLOCENPHOSPHOR (III)-NICKEL(0)-KOMPLEX

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing mixtures of monoolefinic C5-mononitriles with non-conjugated C=Cand C≡N bonding by means of the catalytic hydrocyanation of 1,3-butadiene or of a hydrocarbon mixture containing 1,3-butadiene, characterised in that the hydrocyanation takes place in the presence of a catalyst containing at least one metallocene phosphor (III)-nickel-(0) complex, said complex containing at least one monodentate or bidentate

$$\begin{array}{c|c}
R^{2} \\
R^{4} \\
R^{4} \\
R^{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} \\
R^{5} \\
R^{5}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} \\
R^{5} \\
R^{1}
\end{array}$$

metallocene phosphor (III) ligand of general formula (I), or salts or mixtures thereof.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C5-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C=N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von 1,3-Butadien oder eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der wenigstens einen Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplex umfaßt, welcher mindestens einen ein- oder zweizähnigen Metallocenphosphor(III)liganden der allgemeinen Formel (I) oder Salze und Mischungen davon umfaßt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo .
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JΡ	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan .	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EB	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C5-Mononitrile durch katalytische Hydrocyanierung in Gegenwart eines Katalysators, umfassend wenigstens einen Metallocenphosphor(III)-5 Nickel(0)-Komplex

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung 10 von Gemischen monoolefinischer C_5 -Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und $C\equiv N-$ Bindung durch katalytische Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches.

Zur großtechnischen Herstellung von Polyamiden (Nylons) besteht
15 weltweit ein großer Bedarf an α,ω-Alkylendiaminen, welche dabei als ein wichtiges Ausgangsprodukt dienen. α,ω-Alkylendiamine, wie z. B. das Hexamethylendiamin, werden fast ausschließlich durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile gewonnen. Fast alle großtechnischen Wege zur Herstellung von Hexamethylendiamin sind datechnischen Wege zur Herstellung des Adipodinitrils, von dem jährlich weltweit etwa 1,0 Mio. Tonnen produziert werden.

In K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4.
Auflage, VCH Weinheim, S. 266 ff. sind vier prinzipiell unter25 schiedliche Routen zur Herstellung von Adipinsäuredinitril beschrieben:

- die dehydratisierende Aminierung der Adipinsäure mit Ammoniak in der Flüssig- oder Gasphase über intermediär gebildetes
 Diamid;
 - 2. die indirekte Hydrocyanierung des 1,3-Butadiens über die Zwischenstufe der 1,4-Dichlorbutene;
- die Hydrodimerisierung von Acrylnitril in einem elektrochemi schen Prozess; und
 - 4. die direkte Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff.
- 40 Nach dem letztgenannten Verfahren erhält man in einer ersten Stufe durch Monoaddition ein Gemisch isomerer Pentennitrile, das in einer zweiten Stufe zu vorwiegend 3- und 4-Pentennitril isomerisiert wird. Anschließend wird in einer dritten Stufe durch anti-Markownikow-Cyanwasserstoffaddition an 4-Pentennitril das
- 45 Adipinsäuredinitril gebildet. Die Umsetzung erfolgt dabei in der Flüssigphase in einem Lösungsmittel, wie
 - z. B. Tetrahydrofuran, bei einer Temperatur im Bereich von 30 -

150 °C und drucklos. Dabei werden als Katalysatoren Nickelkomplexe mit Phosphin- bzw. Phosphit-Liganden und Metallsalz-Promotoren verwendet. An Metallocene gebundene komplexe Phosphinliganden zur Stabilisierung des Nickels werden in dem oben genannten Review 5 nicht beschrieben.

In "Applied Homogeneous Catalysis with Organometalic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 465 ff. wird allgemein die heterogen und homogen katalysierte Addition von Cyanwasserstoff an Olefine be-10 schrieben. Dabei werden vor allem Katalysatoren auf Basis von nicht-Metallocen-gebundenen Phosphin- und Phosphit-Komplexen des Nickels und Palladiums verwendet, die eine hohe Produktselektivität, verbesserte Umsätze und verringerte Reaktionszeiten ermöglichen. Zur Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Hydrocyanie-15 rung von Butadien werden vorwiegend Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren, ggf. in Gegenwart einer Lewis-Säure als Promotor verwendet. Allgemein läßt sich die Reaktion in die drei Schritte gliedern: 1. Synthese von Mononitrilen durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien; 2. Isomerisierung; 3. Synthese von Dinitrilen. Bei der Bil-20 dung des Monoadditionsproduktes erhält man ein Isomerengemisch aus 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril, wobei die Selektivität bezüglich des linearen 3-Pentennitrils in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator etwa 70 % oder weniger beträgt. Wird dieser erste Reaktionsschritt in Abwesenheit von Lewis-Säuren durch-25 geführt, so findet im allgemeinen keine Zweitaddition von Cyanwasserstoff statt und das erhaltene Produktgemisch kann einer Isomerisierung unter Verwendung der gleichen Katalysatorsysteme wie im ersten Reaktionsschritt, diesmal gegebenenfalls in Gegenwart einer Lewis-Säure, wie z. B. ZnCl2, als Promotor unterzogen 30 werden. Dabei findet zum einen Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril und zum anderen die Isomerisierung von 3-Pentennitril zu den verschiedenen n-Pentennitrilen statt. In dieser Publikation ist erwähnt, daß das thermodynamisch stabilste Isomer, das 2-Pentennitril, bei dem die C,N-Dreifachbin-35 dung mit der C,C-Doppelbindung in Konjugation steht, die Reaktion inhibiert, da es als Katalysatorgift wirkt. Die gewünschte Isomerisierung zu 4-Pentennitril wird nur dadurch ermöglicht, daß 3-Pentennitril wesentlich schneller zu 4-Pentennitril als zu 2-Pentennitril isomerisiert wird.

Übliche Katalysatoren für die Hydrocyanierung von 1,3-Butadien sind vor allem die bereits genannten Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren mit nicht-komplexmodifizierten Phosphitliganden.

Die EP-A-0 274 401 beschreibt ein Verfahren zur Hydrocyanierung von reinem Butadien unter Verwendung eines Nickelkatalysators, der eine Mischung aus Phenyl- und m,p-Tolyl-Phosphitliganden aufweist.

5

C.A. Tolman et al. beschreiben in Organometallics 1984, 3, S. 33 f. eine katalytische Hydrocyanierung von Olefinen durch Nik-kel(0)-Phosphit-Komplexe unter spezieller Berücksichtigung der Effekte von Lewis-Säuren auf die Cyanwasserstoffaddition.

10

In Advances in Catalysis, Band 33, 1985, Academic Press, Inc., s. 1 f. wird übersichtsartig die homogen Nickel-katalysierte Hydrocyanierung von Olefinen beschrieben. Dabei wird insbesondere auf mechanistische Aspekte bei der Monohydrocyanierung von Butatien zu isomeren Pentennitrilen, der Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril und der Zweitaddition von Cyanwasserstoff zur Herstellung von Adipodinitril eingegangen.

Als Katalysatoren werden Nickel(0)-Komplexe, vorzugsweise mit Phosphitliganden, eingesetzt.

20

Übliche Phosphine, wie z. B. Triphenylphosphin oder 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan weisen bei der Hydrocyanierung von Olefinen keine oder nur eine geringe katalytische Aktivität auf.

- 25 Die WO 95/30680 beschreibt zweizähnige Phosphin-Chelatliganden, bei denen die Phosphingruppen an Arylreste gebunden sind, die über zwei ortho-ständige Brücken annelliert sind. Dabei umfasst die erste Brücke ein O- oder S-Atom und die zweite Brücke ein O-, S- oder substituiertes N-, Si- oder C-Atom. Von den beiden Phosphinliganden befinden sich je einer an jedem Arylrest in ortho-Position zu der ersten Brücke. Diese zweizähnigen Phosphinliganden eignen sich in Form ihrer Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren für die Hydroformylierung, Hydrierung, Polymerisation, Isomerisation, Carboxylierung, Kreuzkupplung, Metathese und die Hydrocyanierung.
- In J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, S. 2177 f. wird der Effekt des Bindungswinkels der zuvor genannten, zweizähnigen Phosphinliganden auf die Aktivität und Selektivität bei der Nickel-kataly-40 sierten Hydrocyanierung von Styrol beschrieben.

In keiner der zuvor genannten Veröffentlichungen wird ein Verfahren zur katalytischen Hydrocyanierung unter Einsatz ein- oder mehrzähnige Nickel(0)-Phosphor(III)komplexe beschrieben, bei de- 45 nen die Phosphor(III)liganden ihrerseits kovalent an einen oder

_

30

40

45

aufweisen sollen.

beide der Cyclopentadienylliganden eines Metallocens gebunden sind.

Die EP-A 564 406 und die EP-A 612 758 beschreiben Ferrocenyldi5 phosphine als Liganden für homogene Katalysatoren und die Verwendung dieser Katalysatoren für die enantioselektive Hydrierung.
Bei diesen Liganden sind zwei Phosphingruppen in ortho-Stellung an den gleichen Cyclopentadienylliganden des Ferrocens gebunden, einer davon unmittelbar an den C5-Ring, der andere über eine substituierte C1-Alkylengruppe. Die Rhodium- und Iridiumkomplexe mit diesen Liganden eignen sich als homogene enantioselektive Katalysatoren zur Hydrierung von prochiralen Verbindungen mit Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-/Heteroatomdoppelbindungen. Der Einsatz dieser Katalysatoren für die Hydrocyanierung wird nicht beschrieben.

Katalysatoren für die asymmetrische Addition von Cyanwasserstoff
an Alkene auf Basis von Übergangsmetall(0)-Komplexen sind bereits
bekannt. So beschreibt das Aust. J. Chem., 1982, 35, S. 2041 f.

20 die Verwendung von [(+)-(diop)]₂Pd und [(+)-(diop)]₂Ni ((+)-(diop)
= (+)-(2S,3S)-(2,3-Isopropylidendioxybutan-1,4-diyl)bis(diphenylphosphin)) als Katalysatoren in der enantioselektiven Hydrocyanierung.

25 Im J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, S. 6325 f. wird das Verhältnis von elektronischer Asymmetrie der Liganden zu beobachteter Enantioselektivität bei der asymmetrischen Hydrocyanierung unter Verwendung von elektronisch unsymmetrischen Bis-3,4-diarylphosphonit-Liganden auf der Basis von α -D-Fructofuranosiden beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren für die Hydrocyanierung zur Verfügung zu stellen, wobei die eingesetzten Katalysatoren insbesondere bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen zur 35 Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung sowie bei der Erst- und Zweitaddition von Cyanwasserstoff zur Herstellung von Adipodini-

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst wird, wobei man Katalysatoren einsetzt, die wenigstens einen Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplex umfassen.

tril eine hohe Selektivität und eine gute katalytische Aktivität

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C5-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von 1,3-Butadien oder eines 1,3-Butadien-haltigen Koh-5 lenwasserstoffgemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der wenigstens einen Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplex umfaßt, welcher mindestens einen ein- oder zweizähnigen Metallocenphosphor(III)liganden der allgemeinen Formel I

10

20

25

15

worin

- für einen Rest der Formel PL2 steht, wobei die Reste L gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,
- für Wasserstoff, Alkyl oder einen Rest der Formel PL2 steht, wobei die Reste L die zuvor angegebene Bedeutung besitzen,

30

35

40

45

R2, R2', R3, R3', R4, R4', R5, R5' unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, Cycloalkyl, Aryl oder Alkyl, welches durch ein Sauerstoffatom unterbrochen oder durch einen Rest der Formel NE1E2 substituiert sein kann, wobei E1 und E2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, oder jeweils zwei der Substituenten R², R³, R⁴, R⁵ und/oder R², R³, R⁴, R5' in benachbarten Positionen zusammen mit dem sie verbindenden Teil des Cyclopentadienylrings für einen aromatischen oder nichtaromatischen 5- bis 7-gliedrigen Carbooder Heterocyclus stehen können, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter O, N und S, aufweisen kann,

М

für Fe, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Mn, Cr oder V steht,

oder Salze und Mischungen davon, umfaßt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck 'Alkyl' 5 geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C1-C8-Alkyl-, bevorzugter C_1 - C_6 -Alkyl- und besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl,

10 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpro-

15 pyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl.

Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine 20 C5-C7-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Alkylreste als 25 Substituenten auf.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Tolyl, Xylyl, Mesityl oder Naphthyl und insbesondere für Phenyl.

30 Substituierte Arylreste weisen als Substituenten, z. B. C1-C8-Alkyl, C1-C8-Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro oder Carboxyl auf. Dabei sind in der Regel 1, 2 oder 3 Substituenten bevorzugt.

Die Reste L der PL2-Gruppen sind verschieden oder vorzugsweise 35 gleich. Geeignete Reste L sind z. B. C1-C12-Alkyl und C5-C12-Cycloalkyl, welche durch eine, zwei oder drei der folgenden Gruppen: C1-C4-Alkyl, C1-C4-Alkoxy substituiert sein können. Weitere geeignete Reste L sind z. B. Aryl, welches durch eine, zwei oder drei der folgenden Gruppen: C1-C4-Alkyl, C1-C4-Alkoxy, Halogen, Triflu-40 ormethyl, Sulfo, Alkylsulfonyl, Carboxyl, Alkanoyloxy, Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro oder Cyano substituiert sein kann.

Vorzugsweise stehen die Reste L für Phenyl.

45 Wenn einer der Reste R², R²', R³, R³', R⁴, R⁴', R⁵ oder R⁵' für Alkyl steht, welches durch ein Sauerstoffatom in Etherbindung unterbrochen ist, so können sie z. B. für 2-Methoxyethyl, 2-EthoxyWO 99/07671

ethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl und vorzugsweise für 2-Methoxyethyl stehen.

PCT/EP98/04851

Wenn einer der Reste R², R², R³, R³, R⁴, R⁴, R⁵ oder R⁵ für Alkyl steht, welches durch einen Rest der Formel NE¹E² substituiert ist, so können sie z. B. für N,N-Dimethyl-aminomethyl, N,N-Dimethyl-aminomethyl, N,N-Diethyl-aminomethyl, N,N-Diethyl-aminomethyl oder N,N-Dimethyl-aminopropyl stehen.

Wenn jeweils zwei der Substituenten R², R³, R⁴, R⁵ und/oder R², R³, R⁴, R⁵ in benachbarten Positionen zusammen mit dem sie verbindenden Teil des Cyclopentadienylrings für einen aromatischen oder nichtaromatischen, 5- bis 7-gliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen, der zusätzlich 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter O, N und S, aufweist, so können sie z. B. für Indenyl, Fluorenyl, Azulenyl etc. stehen.

- 20 Die beiden Cyclopentadienylringe des Metallocenphosphor(III)liganden der Formel I können in ekliptischer oder gestaffelter Konformation mit variierenden Konformationswinkeln vorliegen. Die Ebenen der Cyclopentadienylringe können z. B. in Abhängigkeit vom Zentralmetall, parallel oder gegeneinander geneigt sein. Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren umfassen Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplexe mit
 - a) Metallocenphosphor(III)liganden der Formel I, die nur einen Rest der Formel PL_2 aufweisen,

30

35

b) zweizähnige Metallocenphosphor(III)liganden der Formel I, die zwei Reste der Formel PL₂ aufweisen und bei denen die zuvor genannten strukturellen Begebenheiten des Liganden der Formel I eine zweifache Koordinierung eines Übergangsmetalls ermöglichen, und

zwei- oder mehrzähnige Metallocenphosphor(III)liganden der Formel I, bei denen ein Ligand über unterschiedliche Reste der Formel PL2 unterschiedliche Übergangsmetalle koordiniert, wobei kettenartige Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplexe, z. B. in Sandwich-Struktur, resultieren können.

Ein nullwertiges Übergangsmetall kann dabei einen, zwei, drei oder vier Liganden der Formel I und gegebenenfalls weitere Ligan-45 den, die im folgenden beschrieben werden, koordinieren.

Das Zentralmetall des Metallocenphosphor(III)liganden steht vorzugsweise für Fe.

Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver-5 fahrens werden Katalysatoren eingesetzt, worin

- R^1 für einen Rest der Formel PL_2 steht, wobei die Reste L für Phenyl stehen,
- 10 R^{1'} für Wasserstoff oder einen Rest der Formel PL₂ steht, wobei die Reste L unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, substituiertes Aryl und insbesondere für Phenyl stehen,

einer der Substituenten R², R²', R³, R³', R⁴, R⁴', R⁵ oder R⁵', vor15 zugsweise derjenige in α-Stellung zu R¹ oder R¹', für Wasserstoff
oder Alkyl steht, welches gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom
unterbrochen oder durch einen Rest der Formel NE¹E² substituiert
sein kann, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und
für Alkyl stehen, und die übrigen Substituenten R², R²', R³, R³',
20 R⁴, R⁴', R⁵, R⁵' unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl
stehen.

 R^{1} , steht dann vorzugsweise für Wasserstoff oder einen Rest der Formel PL_2 , wobei die Reste L für Isopropyl, Cyclohexyl, Trifluor- 25 methyl-substituiertes Phenyl oder Phenyl stehen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Metallocenphosphinliganden der allgemeinen Formel I zusätzlich noch wenigstens einen weiteren Liganden, der 30 ausgewählt ist unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF3 sowie ein-, zwei- und mehrzähnigen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit- und Phosphitliganden 35 aufweisen, der ebenfalls ein-, zwei- oder mehrzähnig ist und an das nullwertige Übergangsmetall koordiniert.

Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Katalysatoren eingesetzt, die als Metallocenphos-40 phor(III)ligand

1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen,

- 1,1'-Bis(dicyclohexylphosphino)ferrocen, oder
- 1,1'-Bis(diisopropylphosphino)ferrocen umfassen.

Nach einer möglichen Ausführungsform umfasst der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator einen chiralen Metallocenphosphinliganden der allgemeinen Formel I, so dass er sich zur enantioselektiven Katalyse eignet. Im allgemeinen wird bei der enantioselektiven 5 Katalyse eine bereits chirale oder prochirale Verbindung unter Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators umgesetzt, wobei Produkte mit einem enantiomeren Überschuss oder vorzugsweise enantiomerenreine Produkte erhalten werden.

- 2ur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man mindestens einen Metallocenphosphinliganden der Formel I und Nickelpulver oder eine Nickelverbindung oder einen Nickelkomplex in einem inerten Lösungsmittel zur Reaktion bringen. Geeignete Nickelverbindungen sind dabei z. B. Verbindungen, in denen das Übergangsmetall eine Oxidationsstufe höher als 0 einnimmt, und die bei der Umsetzung mit dem Metallocenphosphor(III)liganden der Formel I, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels, in situ reduziert werden. Dazu zählen z. B. die Halogenide, bevorzugt die Chloride, die Acetate und die Acetylacetonate der zuvor genannten Übergangsmetalle. Zur Herstellung von Nickel(0)-Komplexen wird bevorzugt NiCl2 eingesetzt. Geeignete Reduktionsmittel sind z. B. Alkalimetalle, wie Na und K, und Aluminium sowie Trialkylaluminiumverbindungen.
- 25 Werden zur Herstellung der Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplexe bereits Komplexverbindungen des Übergangsmetalls eingesetzt, so liegt in diesen das Übergangsmetall vorzugsweise bereits nullwertig vor. Bevorzugt werden zur Herstellung Komplexe mit Liganden eingesetzt, die den zuvor genannten, zusätzlichen
 30 Liganden der erfindungsgemäßen Komplexe entsprechen. In diesem Falle erfolgt die Herstellung durch teilweisen oder vollständigen Ligandenaustausch mit den zuvor beschriebenen Metallocenphosphor(III)-liganden der Formel I.
- 35 Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Nickelkomplex Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).

Geeignete inerte Lösungsmittel zur Herstellung der Metallocenphosphor(III)-Nickel(0)-Komplexe sind beispielsweise Aromaten, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Ether, vorzugsweise

- 40 wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Ether, vorzugsweise Diethylether und Tetrahydrofuran, oder Halogenalkane, beispielsweise Dichlormethan, Chloroform, Dichlorethan und Trichlorethan. Die Temperatur liegt dabei in einem Bereich von -70 °C bis 150 °C, vorzugsweise von 0 °C bis 100 °C, besonders bevorzugt etwa bei
- 45 Raumtemperatur.

Zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung kann ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch in Gegenwart eines der zuvor beschriebenen Katalysatoren umgesetzt werden. Vorzugsweise werden 5 dabei Gemische mit einem hohen Anteil an linearen Pentennitrilen erhalten.

Zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile, die z.B. 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril enthalten und die 10 als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung zur Adipodinitril geeignet sind, kann man reines Butadien oder 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische einsetzen.

Wird zur Herstellung von monoolefinischen C₅-Mononitrilen nach dem 15 erfindungsgemäßen Verfahren ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, so weist dieses vorzugsweise einen 1,3-Butadien-Gehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, auf.

- 20 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z.B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C4-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40 % auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile von im allgemeinen bis zu 5 % an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.
- 30 Reines 1,3-Butadien kann z.B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

C4-Schnitte werden gegebenenfalls von Alkinen, wie z. B. Propin
35 oder Butin, von 1,2-Dienen, wie z. B. Propadien, und von Alkeninen, wie z. B. Vinylacetylen, im wesentlichen befreit. Ansonsten werden u.U. Produkte erhalten, bei denen eine C=C-Doppelbindung in Konjugation mit der C=N-Bindung steht. Aus "Applied Homogeneous Catalysis with Organometalic Compounds", Bd. 1, VCH Wein-

- 40 heim, S. 479 ist bekannt, dass das bei der Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril entstehende, konjugierte 2-Pentennitril als ein Reaktionsinhibitor für die Zweitaddition von Cyanwasserstoff zu Adipinsäuredinitril wirkt. Es wurde festgestellt, daß die oben genannten, bei der Hydrocyanierung eine der Hydrocyanierung eine
- 45 nes nicht vorbehandelten C_4 -Schnittes erhaltenen konjugierten Nitrile auch als Katalysatorgifte für den ersten Reaktionsschritt

11

der Adipinsäureherstellung, die Monoaddition von Cyanwasserstoff, wirken.

Daher entfernt man gegebenenfalls aus dem Kohlenwasserstoffge5 misch solche Komponenten teilweise oder vollständig, die bei katalytischer Hydrocyanierung Katalysatorgifte ergeben, insbesondere Alkine, 1,2-Diene und Gemische davon. Zur Entfernung dieser
Komponenten wird der C₄-Schnitt vor der Addition von Cyanwasserstoff einer katalytischen Teilhydrierung unterzogen. Diese Teil10 hydrierung erfolgt in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators,
der befähigt ist, Alkine und 1,2-Diene selektiv neben anderen
Dienen und Monoolefinen zu hydrieren.

Geeignete heterogene Katalysatorsysteme für die selektive Hydrie15 rung umfassen im allgemeinen eine Übergangsmetallverbindung,
z. B. auf einem inerten Träger. Geeignete anorganische Träger
sind die hierfür üblichen Oxide, insbesondere Silicium- und Aluminiumoxide, Alumosilikate, Zeolithe, Carbide, Nitride etc. und
deren Mischungen. Bevorzugt werden als Träger Al₂O₃, SiO₂ und de20 ren Mischungen verwendet. Insbesondere handelt es sich bei den
verwendeten heterogenen Katalysatoren um die in den
US-A-4,587,369; US-A-4,704,492 und US-A-4,493,906 beschriebenen,
auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Weiterhin geeignete Katalysatorsysteme auf Cu-Basis werden von der Fa. Dow
25 Chemical als KLP-Katalysator vertrieben.

Die Addition von Cyanwasserstoff an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, z.B. einen vorbehandelten, teilhydrierten C4-Schnitt, kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Nach einer geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs kontinuierlich. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachsann bekannt und werden z.B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselkaskade oder ein Rohrreaktor verwendet.

40

Gemäß einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch semikontinuierlich.

45

Das semikontinuierliche Verfahren umfasst:

12

a) Befüllen eines Reaktors mit dem Kohlenwasserstoffgemisch, gegebenenfalls einem Teil des Cyanwasserstoffs und einem gegebenenfalls in situ erzeugten, erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysator sowie gegebenenfalls einem Lösungsmittel,

5

- b) Umsetzung des Gemisches bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, wobei bei semikontinuierlicher Fahrweise Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist wird,
- 10 c) Vervollständigung des Umsatzes durch Nachreagieren und anschließende Aufarbeitung.

Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann bekannt und werden z.B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 15 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann. Für die obigen Schritte gilt vorzugsweise folgendes zu beachten:

20

Schritt a):

Der druckfeste Reaktor wird vor Beginn der Reaktion mit dem teilhydrierten C₄-Schnitt, Cyanwasserstoff einem Hydrocyanierungskatalysator sowie ggf. einem Lösungsmittel befüllt. Geeignete Lö-

25 sungsmittel sind dabei die zuvor bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren genannten, bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, oder Tetrahydrofuran.

Schritt b):

- 30 Die Umsetzung des Gemisches erfolgt im allgemeinen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Dabei liegt die Reaktionstemperatur im allgemeinen in einem Bereich von etwa 0 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis 150 °C. Der Druck liegt im allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 bis 200 bar, bevorzugt etwa 1 bis 100 bar,
- 35 insbesondere 1 bis 50 bar, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 bar. Dabei wird während der Reaktion Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist, wobei der Druck im Autoklaven im wesentlichen konstant bleibt. Die Reaktionszeit beträgt etwa 30 Minuten bis 5 Stunden.

40

Schritt c):

Zur Vervollständigung des Umsatzes kann sich an die Reaktionszeit eine Nachreaktionszeit von 0 Minuten bis etwa 5 Stunden, bevorzugt etwa 1 Stunde bis 3,5 Stunden anschließen, in der kein Cyan-45 wasserstoff mehr in den Autoklaven eingespeist wird. Die Temperatur wird in dieser Zeit im wesentlichen konstant auf der zuvor eingestellten Reaktionstemperatur belassen. Die Aufarbeitung erfolgt nach gängigen Verfahren und umfaßt die Abtrennung des nicht umgesetzten 1,3-Butadiens und des nicht umgesetzten Cyanwasserstoffs, z.B. durch Waschen oder Extrahieren und die destillative Aufarbeitung des übrigen Reaktionsgemisches zur Abtrennung der Wertprodukte und Rückgewinnung des noch aktiven Katalysators.

Gemäß einer weiteren geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch diskontinuierlich.

10 Dabei werden im wesentlichen die bei semikontinuierlichen Verfahren beschriebenen Reaktionsbedingungen eingehalten, wobei in Schritt b) kein zusätzlicher Cyanwasserstoff eingespeist, sondern dieser komplett vorgelegt wird.

- 15 Allgemein läßt sich die Herstellung von Adipinsäuredinitril aus einem Butadien-haltigen Gemisch durch Addition von 2 Moläquivalenten Cyanwasserstoff in drei Schritte gliedern:
- Herstellung von C₅-Monoolefingemischen mit Nitrilfunktion.
 - 2. Isomerisierung des in diesen Gemischen enthaltenen 2-Methyl-3-butennitrils zu 3-Pentennitril und Isomerisierung des
 so gebildeten und des in den Gemischen bereits aus Schritt 1
 enthaltenen 3-Pentennitrils zu verschiedenen n-Pentennitrilen. Dabei soll ein möglichst hoher Anteil an 3-Pentennitril
 und ein möglichst geringer Anteil an konjugiertem und als Katalysatorgift wirksamen 2-Pentennitril und 2-Methyl-2-butennitril gebildet werden.

- 30 3. Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Addition von Cyanwasserstoff an das in Schritt 2 gebildete 3-Pentennitril welches zuvor "in situ" zu 4-Pentennitril isomerisiert wird. Als Nebenprodukte treten dabei z. B. 2-Methyl-glutarodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 4-Pentennitril oder der anti-Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril und Ethylsuccinodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril auf.
- Vorteilhafterweise eignen sich die erfindungsgemäß eingesetzten 40 Katalysatoren auf Basis von Metallocenphosphor(III)liganden auch für die Stellungs- und Doppelbindungsisomerisierung in Schritt 2 und die Zweitaddition von Cyanwasserstoff in Schritt 3.
- Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver-45 fahrens beträgt das bei der Monoaddition von Cyanwasserstoff an das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch erhaltene Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril minde-

stens 5:1, bevorzugt mindestens 10:1, insbesondere mindestens 20:1. Daher kann dann im allgemeinen auf eine Aufteilung des Reaktionsverfahrens zur Herstellung von Adipodinitril in die drei Schritte: Monoaddition von Cyanwasserstoff an ein 1,3-Butadien-5 haltiges Kohlenwasserstoffgemisch; Isomerisierung; Addition von Cyanwasserstoff an in situ gebildetes 4-Pentennitril; verzichtet werden und die Addition von 2 Moläquivalenten Cyanwasserstoff an ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch als einstufiges Verfahren ausgelegt werden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- in wie zuvor beschrieben hergestelltes Gemisch von C5-Mononitrilen gegebenenfalls nach weiterer Aufarbeitung oder Isomerisierung katalytisch hydrocyaniert, oder
- II) ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch in einem einstufigen Verfahren, ohne Aufarbeitung und Isomerisierung
 von C₅-Mononitrilen, in Gegenwart eines Katalysators der Formel I katalytisch hydrocyaniert.

Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren nicht nur eine hohe Selektivität im Bezug auf die bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen erhaltenen Monoadditionsprodukte, sondern sie können bei der Hydrocyanierung auch mit einem Überschuss an Cyanwasserstoff versetzt werden, ohne dass es zu einer merklichen Abscheidung von inaktiven Nickel(II)-Verbindungen, wie z. B.

30 Nickel(II)-Cyanid, kommt. Im Gegensatz zu bekannten Hydrocyanierungskatalysatoren auf Basis nicht-komplexer Phosphin- und Phosphitliganden eignen sich die Katalysatoren der Formel I somit nicht nur für kontinuierliche Hydrocyanierungsverfahren, bei denen ein Cyanwasserstoffüberschuss im Reaktionsgemisch im allge-

- 35 meinen wirkungsvoll vermieden werden kann, sondern auch für semikontinuierliche Verfahren und Batch-Verfahren, bei denen im allgemeinen ein starker Cyanwasserstoffüberschuss vorliegt. Somit weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren und die auf ihnen basierenden Verfahren zur Hydrocyanierung im allgemeinen
- 40 höhere Katalysatorrückführungsraten und längere Katalysatorstandzeiten auf als bekannte Verfahren. Dies ist neben einer besseren
 Wirtschaftlichkeit auch unter ökologischen Aspekten vorteilhaft,
 da das aus dem aktiven Katalysator mit Cyanwasserstoff gebildete
 Nickelcyanid stark giftig ist und unter hohen Kosten aufgearbei-
- 45 tet oder entsorgt werden muss.

Neben der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen eignen sich die Katalysatoren der Formel I im allgemeinen für alle gängigen Hydrocyanierungsverfahren. Dabei sei insbesondere die Hydrocyanierung von Styrol und 3-Pentennitril 5 genannt.

Die zuvor beschriebenen Katalysatoren können auch für die Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril eingesetzt
werden. Katalysatoren, die chirale Metallocenphosphor(III)ligan10 den der Formel I umfassen, eignen sich zur enantioselektiven Hydrocyanierung.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

15

Beispiele

Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

20 Hydrocyanierung von 1,3-Butadien

In einem Glasautoklaven werden unter Argon bei Raumtemperatur 0,82 g Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), 3,32 g 1,1'-Bis(diphenyl-phosphino)ferrocen und 10 ml Toluol miteinander vermengt, wobei 25 sich der Reaktionsansatz sofort rot-braun färbt. Nach etwa 1 Stunde wird eine Mischung aus 16,2 g 1,3-Butadien in 40 g Toluol zugegeben. Der Glasautoklave wird fest verschlossen und die Reaktionsmischung auf 90 °C erhitzt, wobei sich ein Anfangsdruck von 3,4 bar einstellt. Über einen Zeitraum von 80 Minuten wird 30 die Temperatur konstant bei 90 °C gehalten und eine Mischung aus 4,0 g frisch destillierter Blausäure in 30 ml Toluol kontinuierlich zudosiert. Danach ist der Druck auf 1,4 bar gefallen. Anschließend lässt man zur Vervollständigung der Reaktion noch 110 Minuten bei 90 °C nachreagieren. Zum Nachspülen des Reaktoraustrags wird Toluol verwendet. Der Verlauf der Reaktion wird über Druck- und Temperaturmessung verfolgt.

Bei einer anschließenden Cyanid-Bestimmung nach Volhard wird kein Cyanid detektiert, somit liegt ein praktisch vollständiger Cyan-40 wasserstoffumsatz vor.

GC-Analytik (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten isotherm bei 50 °C, anschließendes Aufheizen auf 240 °C mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/min, Gaschromatograph: Hewlett Pak-45 kard HP-5890) mit innerem Standard (Benzonitril): 75 % 3-Penten-

16

nitril und 2-Methyl-3-butennitril, bezogen auf eingesetzten Cyanwasserstoff.

Verhältnis 3-Pentennitril : 2-Methyl-3-butennitril = 30:1.

5

Beispiel 2 (erfindungsgemäß):

Hydrocyanierung von 1,3-Butadien

- 10 In einem Glasautoklaven werden unter Argon bei Raumtemperatur 0,14 g Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), 1,65 g 1,1'-Bis(diphenyl-phosphino)ferrocen und 10 ml Toluol miteinander vermengt, wobei sich der Reaktionsansatz sofort rot-braun färbt. Nach etwa 1 Stunde wird eine Mischung aus 16,2 g 1,3-Butadien in 40 g To-
- 15 luol zugegeben. Der Glasautoklave wird fest verschlossen und die Reaktionsmischung auf 80 °C erhitzt, wobei sich ein Anfangsdruck von 3,4 bar einstellt. Über einen Zeitraum von 90 Minuten wird bei konstant 80 °C eine Mischung aus 4,0 g frisch destillierter Blausäure in 30 ml Toluol kontinuierlich zudosiert. Danach ist
- 20 der Druck auf 2,0 bar gefallen. Anschließend lässt man zur Vervollständigung der Reaktion noch 60 Minuten bei 80 °C nachreagieren. Zum Nachspülen des Reaktoraustrags wird Toluol verwendet. Der Verlauf der Reaktion wird über Druck- und Temperaturmessung verfolgt.

25

- Bei einer anschließenden Cyanid-Bestimmung nach Volhard werden 0,004 Gew.-%, bezogen auf 120,1 g, Cyanid ermittelt. Somit liegt der Cyanwasserstoffumsatz bei 99,5 %.
- 30 GC-Analytik (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten isotherm bei 50 °C, danach Aufheizen mit 5 °C/min auf 240 °C, Gaschromatograph: Hewlett Packard HP 5890) mit innerem Standard (Benzonitril): 81,7 % 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril, bezogen auf eingesetzten Cyanwasserstoff.

35

Verhältnis 3-Pentennitril: 2-Methyl-3-butennitril = 30:1.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß):

40 Hydrocyanierung von C₄-Schnitt

Tabelle 1: Zusammensetzung des C4-Schnittes

17

Γ	Verbindung	Vol%	
	1,3-Butadien	40,50	
	cis-2-Buten	2,65	
	trans-2-Buten	4,30	
5	Isobuten	30,20	
1	1-Buten	14,30	
	Isobutan	1,10	
ĺ	n-Butan	2,90	
	Propin	0,50	
	Kohlendioxid	0,10	
10	Vinylacetylen	0,35	

In einem Glasautoklaven werden unter Argon bei Raumtemperatur 0,41 g Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), 0,80 g 1,1'-Bis(diphenyl15 phosphino)ferrocen und 10 ml Toluol miteinander vermengt, wobei sich der Reaktionsansatz sofort rot-braun färbt. Nach etwa 1 Stunde wird eine Mischung aus 39 g C4-Schnitt mit einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 in 50 g Toluol zugegeben. Der Glasautoklave wird fest verschlossen und die Reaktionsmischung auf 80 °C erhitzt, wobei sich ein Anfangsdruck von 3,9 bar einstellt. Über einen Zeitraum von 120 Minuten wird eine Mischung aus 4,0 g frisch destillierter Blausäure in 30 ml Toluol kontinuierlich zudosiert. Danach ist der Druck auf 2,5 bar gefallen. Anschließend lässt man zum Vervollständigen der Reaktion noch 120 Minuten bei 25 80 °C nachreagieren. Zum Nachspülen des Reaktionsaustrages wird Toluol verwendet. Der Verlauf der Reaktion wird über Druck- und Temperaturmessung verfolgt.

Bei einer anschließenden Cyanid-Bestimmung nach Volhard werden 30 0,01 % Cyanid, bezogen auf 134,1 g, detektiert. Somit liegt ein Cyanwasserstoffumsatz von 99,9 % vor.

GC-Analytik (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten Isotherm bei 50 °C, danach Aufheizen mit einer Geschwindig35 keit von 5 °C/min auf 240 °C, Gaschromatograph: Hewlett Packard HP 5890) mit internem Standard (Benzonitril): 84,7 % 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril, bezogen auf eingesetzten Cyanwasserstoff.

40 Verhältnis 3-Pentennitril : 2-Methyl-3-butennitril = 23,8:1.

Beispiel 4 (Vergleich):

45

Hydrocyanierung mit Katalysator auf Basis von Triphenylphosphin

18

In einem Mini-Glasautoklaven werden unter Argon bei Raumtemperatur 6,0 g Toluol, 0,1 g Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) und 0,39 g Triphenylphosphin miteinander vermengt. Nach etwa 1 Stunde wird zuerst 2,0 g 1,3-Butadien und dann 1,0 g frisch destillierte 5 Blausäure zugegeben. Der Glasautoklave wird fest verschlossen und die Reaktionsmischung auf 80 °C temperiert und unter Eigendruck belassen. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden lässt man abkühlen und analysiert anschließend den Reaktionsaustrag.

10 GC-Analytik (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten Isotherm bei 50 °C, danach Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/min auf 240 °C, Gaschromatograph: Hewlett Packard HP 5890) mit innerem Standard (Benzonitril): 5,7 % 3-Pentennitril und 2-Butennitril, bezogen auf eingesetzten Cyanwasserstoff.

Verhältnis 3-Pentennitril: 2-Methyl-3-butennitril = 0,91:1.

20 183/iT/cb

25

30

35

Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer
 C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung
 durch katalytische Hydrocyanierung von 1,3-Butadien oder ei nes 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches, dadurch
 gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart eines
 Katalysators erfolgt, der wenigstens einen Metallocenphosp hor(III)-Nickel(0)-Komplex umfaßt, welcher mindestens einen
 ein- oder zweizähnigen Metallocenphosphor(III)liganden der
 allgemeinen Formel I

worin

- R^1 für einen Rest der Formel PL_2 steht, wobei die Reste L gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,
- 30 $R^{1'}$ für Wasserstoff, Alkyl oder einen Rest der Formel PL_2 steht, wobei die Reste L die zuvor angegebene Bedeutung besitzen,
- R², R²', R³, R³', R⁴, R⁴', R⁵, R⁵' unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, Cycloalkyl, Aryl oder Alkyl, welches durch ein Sauerstoffatom unterbrochen oder durch einen Rest der Formel NE¹E² substituiert sein kann, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, oder jeweils zwei der Substituenten R², R³, R⁴, R⁵ und/oder R²', R³', R⁴', R⁵' in benachbarten Positionen zusammen mit dem sie verbindenden Teil des Cyclopentadienylrings für einen aromatischen oder nichtaromatischen 5- bis 7-gliedrigen Carbooder Heterocyclus stehen können, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter O, N und S, aufweisen kann,

M für Fe, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Mn, Cr oder V steht,

oder Salze und Mischungen davon, umfaßt.

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator der Formel I einsetzt, wobei M für Fe steht.
- 10 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator der Formel I einsetzt, worin
- R^1 für einen Rest der Formel PL_2 steht, wobei die Reste L für Phenyl stehen,
 - R1' für Wasserstoff oder einen Rest der Formel PL2 steht, wobei die Reste L für Phenyl stehen,
- einer der Substituenten R², R²′, R³, R³′, R⁴, R⁴′, R⁵ oder R⁵′, vorzugsweise derjenige in α-Stellung zu R¹ oder R¹′, für Wasserstoff oder Alkyl steht, welches gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen oder durch einen Rest der Formel NE¹E² substituiert sein kann, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und für Alkyl stehen, und die übrigen Substituenten R², R²′, R³, R³′, R⁴, R⁴′, R⁵, R⁵′ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
 gekennzeichnet, daß man einen Katalysator einsetzt, der einen
 Liganden der Formel I und zusätzlich wenigstens einen weiteren Liganden, ausgewählt unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid,
 CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF3 sowie
 ein-, zwei- und mehrzähnigen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit- und Phosphitliganden aufweist.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallocenphosphor(III)ligand der Formel I ausgewählt ist unter
 - 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen,
- 45 1,1'-Bis(diisopropylphosphino)ferrocen oder

1,1'-Bis(dicyclohexylphosphino)ferrocen.

21

- 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Kohlenwasserstoffgemisch mit einem 1,3-Butadiengehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, einsetzt.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
 gekennzeichnet, dass man als 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch einen C₄-Schnitt aus der Erdölverarbeitung einsetzt.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung semikontinuierlich erfolgt, wobei man
- a) einen Reaktor mit dem Kohlenwasserstoffgemisch, einem, gegebenenfalls in situ erzeugten, Katalysator, gegebenenfalls einem Teil des Cyanwasserstoffs sowie gegebenenfalls einem Lösungsmittel befüllt,
 - b) das Gemisch bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck umsetzt und Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs einspeist, und
 - c) gegebenenfalls zur Vervollständigung des Umsatzes nachreagieren lässt und anschließend aufarbeitet.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung diskontinuierlich erfolgt, wobei man in einem Verfahren nach Ansprüch 8 die Gesamtmenge an Cyanwasserstoff in Stufe a) vorlegt.
- 35 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung bei einer Temperatur von 0 bis 200 °C, bevorzugt 50 bis 150 °C, insbesondere 70 bis 120 °C, erfolgt.
- 40 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung bei einem Druck von 1 bis 200 bar, bevorzugt 1 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 50 bar und speziell 1 bis 16 bar erfolgt.

25

22

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsumsatz, bezogen auf Cyanwasserstoff, mindestens 95 %, bevorzugt mindestens 97 %, insbesondere bevorzugt mindestens 99 % beträgt.

5

15

- 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Produktgemisch erhält, welches isomere Pentennitrile und Methylbutennitrile, wie 3-Pentennitril, 2-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril umfasst.
 - 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril mindestens 5:1, bevorzugt mindestens 10:1, insbesondere mindestens 20:1, beträgt.
- 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zusätzlich zur Hydrocyanierung des 1,3-Butadiens auch zur Stellungs- und Doppelbindungsisomerisierung des Kohlenwasserstoffgemisches und/oder der monoolefinischen C5-Mononitrile eingesetzt wird.
- 16. Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril, dadurch gekennzeichnet, daß man ein gemäß den Ansprüchen 1 bis 14 hergestelltes Gemisch von C5-Mononitrilen, gegebenenfalls nach weiterer Aufarbeitung und/oder Isomerisierung katalytisch hydrocyaniert.
- 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung des 1,3-Butadiens oder des 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches zur Herstellung von Adipodinitril einstufig, ohne separate Aufarbeitung und Isomerisierung von C5-Mononitrilen, erfolgt.
- 35 18. Verwendung von Katalysatoren, umfassend einen Liganden der Formel I, zur Hydrocyanierung und/oder Stellungs- und Doppelbindungsisomerisierung von Olefinen.

40

183/iT/cb

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel Shall Application No PCT/EP 98/04851

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C07C253/10 C07C255/07		
According to	b International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification ${\tt C07C}$	on symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that ${f s}$	uch documents are included in the fields se	arched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms used	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.
A .	B. CORNELIS; W. A. HERRMANN: "Ap Homogeneous Catalysis with Organo Compounds; Vol. 1: Applications" 1996, VCH, WEINHEIM NEW YORK BA CAMBRIDGE TOKYO XP002086595 cited in the application see page 465 - page 468 siehe insbesondere Seite 478 - Se	metallic NSEL	1-18
A	EP 0 274 401 A (E.I. DU PONT DE N 13 July 1988 cited in the application see the whole document	IEMOURS)	1-18
Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.
* Special ca	tegories of cited documents:		
"A" docume	ont defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance document but published on or after the international	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the c cannot be considered novel or cannot	the application but eory underlying the laimed invention
which citation	ont which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the c cannot be considered to involve an in- document is combined with one or mo ments, such combination being obvior	cument is taken alone daimed invention ventive step when the are other such docu-
"P" docume	ent published prior to the international filing date but	in the art. "&" document member of the same patent	
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report
	December 1998	22/12/1998	
Name and r	maiting address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Authorized officer	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Zervas, B	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

.nformation on patent family members

Inter anal Application No
PCT/EP 98/04851

Patent document cited in search repo		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 274401	Α .	13-07-1988	US CA DE JP JP KR	4714773 A 1304751 A 3864523 A 2550379 B 63174962 A 9511116 B	22-12-1987 07-07-1992 10-10-1991 06-11-1996 19-07-1988 28-09-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Inales Aktenzeicher PCT/EP 98/04851

		 	
a. klassi IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07C253/10 C07C255/07		
Nach der in	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Recherchies IPK 6	nter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb C07C	ole)	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	oweit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	r internationalen Recherche konsultlerte elektronische Datenbank (N	Name der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Α	B. CORNELIS; W. A. HERRMANN: "Ap Homogeneous Catalysis with Organo Compounds; Vol. 1: Applications" 1996, VCH, WEINHEIM NEW YORK BA CAMBRIDGE TOKYO XPOO2086595 in der Anmeldung erwähnt	pmetallic	1-18
A	siehe Seite 465 - Seite 468 siehe insbesondere Seite 478 - Se EP 0 274 401 A (E.I. DU PONT DE N 13. Juli 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument		1-18
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besondere "A" Veröffer aber ni "E" älteres i Anmele	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : tilichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist tilichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeidung nicht kollidiert, sondem nut Erfindung zugrundellegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlich	worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden tung; die beanspruchte Erfindung
"Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioniatsanspruch zweisenant er- scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichung stellte erlinderischer Tätigkeit beruhend betra soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prionitätsdatum veröffentlicht worden ist "Auf die Veröffentlichung, die Mitglied derselben			chtet werden tung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Re	cherchenberichts
	. Dezember 1998	22/12/1998	
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Zervas, B	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten nales Aktenzeichen

Im Recherchenbe ngeführtes Patentdo	richt kument	Datum der Veröffentlichung	Mi P	iglied(er) der atentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 274401	A	13-07-1988	US CA DE JP JP KR	4714773 A 1304751 A 3864523 A 2550379 B 63174962 A 9511116 B	22-12-1987 07-07-1992 10-10-1991 06-11-1996 19-07-1988 28-09-1995
	•				
				·	
				•	
				•	